

1775
BEST AVAILABLE COPY

Practitioner's Docket No.: 811_001

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Yuji KATSUDA, Jun YOSHIKAWA, Masaaki MASUDA and
Chikashi IHARA

Serial No.: 09/982,484

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: October 18, 2001

Examiner: Not Assigned

Confirmation No.: Not Assigned

For: A MATERIAL OF LOW VOLUME RESISTIVITY, AN ALUMINUM
NITRIDE SINTERED BODY AND A METHOD USED FOR THE
PRODUCTION OF SEMICONDUCTORS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

I hereby certify that this correspondence is being deposited
with the United States Postal Service as first class mail
addressed to Assistant Commissioner for Patents,
Washington D.C. 20231 on December 21, 2001.

Tara L. Preston
Tara L. Preston

RECEIVED
FEB 7 2002
TC 1700
#5

SUBMISSION OF CERTIFIED COPIES OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the
following foreign country was requested by applicants on October 18, 2001 for the
above-identified application:

Japanese Applications 2000-322,615, 2001-173088 and 2001-267588 filed October
23, 2000, June 7, 2001 and September 4, 2001, respectively.

In support of this claim, certified copies of the Japanese Applications are enclosed
herewith.

Respectfully submitted,

December 21, 2001

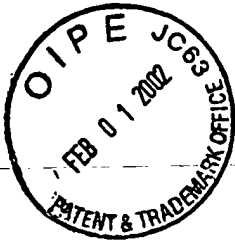
Date

Stephen P. Burr
Stephen P. Burr
Reg. No. 32,970

SPB/tlp

BURR & BROWN
P.O. Box 7068

Customer No.: 25191
Telephone: (215) 222-8200



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-173088

出 願 人

Applicant(s):

日本碍子株式会社

RECEIVED

FEB 7 2002

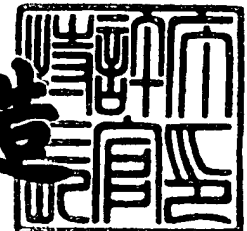
TC 1709

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年11月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 01P00319

【提出日】 平成13年 6月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00
C04B 35/00

【発明の名称】 低体積抵抗材料、窒化アルミニウム焼結体、半導体製造
用部材およびフラットパネルディスプレイ装置

【請求項の数】 38

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 勝田 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 吉川 潤

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 榊田 昌明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 井原 爾史

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097490

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 益稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 純雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-322615

【出願日】 平成12年10月23日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082578

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103626

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低体積抵抗材料、窒化アルミニウム焼結体、半導体製造用部材およびフラットパネルディスプレイ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0.04 mol % 以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含み、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、低体積抵抗材料。

【請求項 2】 前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】 前記窒化アルミニウムの粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の材料。

【請求項 4】 サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が 0.05 - 0.5 であることを特徴とする、請求項 1 - 3 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 5】 室温から 300℃ における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーが 0.4 eV 以下であることを特徴とする、請求項 1 - 4 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 6】 前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項 1 - 5 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 7】 前記 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項 2 - 6 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 8】 前記焼結体の JIS Z 8721 による明度が N4 以下であることを特徴とする、請求項 1 - 7 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 9】 前記焼結体中に、周期律表 IVA、VA、VIA、VIIA および VIIIA 族から選ばれた一種以上の遷移金属元素が、金属元素に換算して 0.01 重量% 以上含有されていることを特徴とする、請求項 1 - 8 のいずれか一つの請求項に記載の材料。

【請求項 10】 窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0.

0.4 mol %以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相および $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含むことを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項11】室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、請求項10記載の焼結体。

【請求項12】前記 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項10または11記載の焼結体。

【請求項13】窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で0.04 mol %以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相およびサマリウム-アルミニウム酸化物相を含んでおり、前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体。

【請求項14】室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、請求項13記載の焼結体。

【請求項15】前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含んでおり、この $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項13または14記載の焼結体。

【請求項16】 SmAlO_3 相を含むことを特徴とする、請求項10～15のいずれか一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項17】前記窒化アルミニウムの粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項10～16のいずれか一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項18】サマリウムの酸化物換算含有量に対するアルミナ含有量のモル比($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)が0.05～0.5であることを特徴とする、請求項10～17のいずれか一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項19】前記焼結体のJIS Z 8721による明度がN4以下であることを特徴とする、請求項10～18のいずれか一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項20】前記焼結体中に、周期律表IVA、VA、VIA、VIIAおよびVIII A族から選ばれた一種以上の遷移金属元素が、金属元素に換算して0.01重量%以上含有されていることを特徴とする、請求項10～19のいずれ

か一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項 2 1】前記焼結体中に前記遷移金属元素が、金属元素に換算して 1. 0 重量%以下含有されていることを特徴とする、請求項 2 0 記載の焼結体。

【請求項 2 2】前記遷移金属元素の窒化物からなる結晶相を含有することを特徴とする、請求項 2 0 または 2 1 記載の焼結体。

【請求項 2 3】室温から 3 0 0 °C における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーが 0. 4 e V 以下であることを特徴とする、請求項 1 0 ~ 2 2 のいずれか一つの請求項に記載の焼結体。

【請求項 2 4】請求項 1 0 ~ 2 3 のいずれか一つの請求項に記載の窒化アルミニウム焼結体によって、少なくとも一部が構成されていることを特徴とする、フラットパネルディスプレイ装置。

【請求項 2 5】窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを含有する窒化アルミニウム焼結体によって、少なくとも一部が構成されていることを特徴とする、半導体製造用部材。

【請求項 2 6】前記窒化アルミニウム焼結体の室温における体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、請求項 2 5 記載の部材。

【請求項 2 7】前記窒化アルミニウム焼結体が、サマリウムを酸化物換算で 0. 0 4 m o l % 以上含有しており、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含むことを特徴とする、請求項 2 5 または 2 6 記載の部材。

【請求項 2 8】前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含むことを特徴とする、請求項 2 7 記載の部材。

【請求項 2 9】前記サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることを特徴とする、請求項 2 7 または 2 8 記載の部材。

【請求項 3 0】前記窒化アルミニウムの粒子の平均粒径が $3 \mu \text{m}$ 以上であることを特徴とする、請求項 2 5 - 2 9 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 3 1】サマリウムの酸化物換算含有量に対するアルミナ含有量のモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$) が 0. 0 5 - 0. 5 であることを特徴とする、請求項 2 5 - 3 0 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 3 2】室温から 3 0 0℃における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーが 0. 4 e V 以下であることを特徴とする、請求項 2 5 - 3 1 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 3 3】前記窒化アルミニウム焼結体からなる基材と、この基材中に埋設されている金属部材とを備えていることを特徴とする、請求項 2 5 - 3 2 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 3 4】前記金属電極が少なくとも静電チャック電極を含むことを特徴とする、請求項 3 3 記載の部材。

【請求項 3 5】前記焼結体の J I S Z 8 7 2 1 による明度が N 4 以下であることを特徴とする、請求項 2 5 ~ 3 4 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 3 6】前記焼結体中に、周期律表 I V A、V A、V I A、V I I A および V I I I A 族から選ばれた一種以上の遷移金属元素が、金属元素に換算して 0. 0 1 重量%以上含有されていることを特徴とする、請求項 2 5 ~ 3 5 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 3 7】前記焼結体中に前記遷移金属元素が、金属元素に換算して 1. 0 重量%以下含有されていることを特徴とする、請求項 3 6 記載の部材。

【請求項 3 8】前記遷移金属元素の窒化物からなる結晶相を含有することを特徴とする、請求項 3 6 または 3 7 記載の部材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックからなる低体積抵抗材料、およびこれを利用した半導体製造用部材、フラットパネルディスプレイ装置に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】半導体ウェハーを吸着し、保持する方法としては、ジョンソン・ラーベック力を利用した静電チャック方式が有用である。静電チャックの基材の体積抵抗率を $10^8 - 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ とすることにより、高い吸着力と高い応答性とを得ることができる。従って、静電チャックを開発する際のポイントは、基材の体積抵抗率を、使用温度範囲において $10^8 - 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ に制御す

ることである。

【0003】例えば、本出願人は、特開平9-315867号公報において、高純度の窒化アルミニウムに酸化イットリウムを微量添加することによって、その体積抵抗率を室温で $10^8 - 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ に制御できることを開示した。

【0004】また、特公昭63-46032号公報においては、酸素を1重量%含む窒化アルミニウムを主成分とし、これにイットリウム、ランタン、プラセオジウム、ニオブ、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウムの酸化物を0.01-15重量%添加した原料を得、この原料を成形、焼結して、酸素を0.01-20重量%含む、熱伝導率の高い窒化アルミニウム焼結体を製造しようとしている（請求の範囲）。この実施例1においては、酸素を1重量%含有する窒化アルミニウム粉末（平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）に酸化サマリウム粉末を3重量%添加し、混合し、圧力 300 kg/cm^2 、温度 1800°C で1時間ホットプレスすることによって、室温での熱伝導率が $121 \text{ W} \cdot \text{m/k}$ の焼結体を得ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平9-315867号公報においては、イットリウム以外の希土類元素の添加による窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率への効果は問題としていない。また、特公昭63-46032号公報においては、窒化アルミニウム原料粉末に希土類元素を添加しているが、この目的は熱伝導率の高い窒化アルミニウム焼結体を得ることに過ぎず、体積抵抗率の変化に着目していない。

【0006】本発明の課題は、窒化アルミニウム焼結体をベースとし、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低体積抵抗材料を提供することである。

【0007】また、本発明の課題は、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

【0008】また、本発明の課題は、半導体製造用部材において、その使用態様に合わせて体積抵抗率を制御可能とすることであり、かつ半導体製造用部材が腐食性ガスに曝露された場合において、半導体汚染を抑制できるようにすることである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で0.04mol%以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含み、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（更に好ましくは $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）であることを特徴とする、低体積抵抗材料に係るものである。

【0010】また、本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で0.04mol%以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相および $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含むことを特徴とする、窒化アルミニウム焼結体に係るものである。

【0011】前記窒化アルミニウム焼結体におけるアルミニウムの含有量は、窒化アルミニウム粒子が主相として存在し得るだけの量である必要があり、好ましくは35重量%以上であり、更に好ましくは50重量%以上である。

【0012】本発明者は、窒化アルミニウム焼結体において、サマリウムを酸化物換算で0.04mol%以上含有させるのと共に、焼結体中に窒化アルミニウム相以外に少なくとも窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相を生成させた場合に、焼結体の室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となることを見出した。このような、サマリウムの添加による体積抵抗率の低減作用は知られていない。

【0013】また、本発明者は、体積抵抗率が低下した窒化アルミニウム焼結体の微構造および組成を詳細に検討していく過程において、焼結体中に少なくとも $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相が生成している場合に、特に焼結体の体積抵抗率の低下作用が著しいことを見出した。

【0014】また、体積抵抗率の低下した焼結体の微構造を、後述する各種の機器によって分析する過程で、焼結体中に窒化アルミニウム粒子を包囲していくような形でサマリウム-アルミニウム酸化物相が連続的に生成し、微細な網目構造を生成していることを突き止めた。こうした微細な網目構造が、焼結体の体積抵抗率の低下に寄与しているものと思われる。

【0015】なお、特公昭63-46032号公報においては、酸化サマリウム

を希土類元素に換算して3重量%添加し、ホットプレスすることで、窒化アルミニウム焼結体を得ている。しかし、この焼結体の体積抵抗率の変化は認識されていない。また、 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相の析出と体積抵抗率との関係や、焼結体の微細な網目構造の認識は一切記載されていないし、当時の技術では認識し得ない。

【0016】本発明の作用効果を得る上で、サマリウムの含有量は、酸化物換算で0.05mol%以上であることが更に好ましい。

【0017】また、サマリウムの含有量が多くなり過ぎると、窒化アルミニウムの高熱伝導性が失われる傾向がある。この観点からは、サマリウムの含有量は、酸化物換算で10mol%以下であることが好ましく、5mol%以下であることが更に好ましい。

【0018】更に、本発明の焼結体または低体積抵抗材料は、高温領域、例えば300℃以下の領域においても、体積抵抗率の変化が大きくないという特徴を有しており、室温から300℃における体積抵抗率の温度依存性の活性化エネルギーを0.4eV以下に調節可能なものである。これによって、例えば室温から300℃までの広い範囲にわたって、体積抵抗率を狭い範囲、好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に抑制することが可能となった。このように、体積抵抗率の温度依存性が小さいことは、後述する半導体製造用部材のサセプターや静電チャック、フラットパネルディスプレイ装置の分野において重要である。

【0019】また、本発明の窒化アルミニウム焼結体の強度は、従来の低抵抗の焼結体の強度よりも高くすることができる。この結果、焼結体の機械的信頼性が向上する。特に、半導体製造用部材を本焼結体によって構成した場合には、窒化アルミニウム粒子の焼結体表面からの脱粒を抑制できるので、製品の歩留りを向上させることができる。

【0020】サマリウム-アルミニウム酸化物相は、好ましくは $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含み、特に好ましくは SmAlO_3 相及び $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相を含む。これらの相は、相図を参照しつつ、X線回折装置によって実施例記載の条件で同定できる。

【0021】窒化アルミニウムの粒子の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0022】本発明者は、更に焼結体中におけるアルミナおよび酸化サマリウムの含有量を検討し、サマリウムの酸化物換算含有量のアルミナ含有量に対するモル比 ($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) を $0.05-0.5$ に制御することによって、焼結体の室温における体積抵抗率が更に顕著に低下することを見出した。ここで、(Sm2O3含有量) は、窒化アルミニウム焼結体中に含まれるサマリウム量の分析値より Sm2O3 として算出する。焼結体中の全酸素量より、Sm2O3 保有酸素量を差し引いた残りの酸素が、Al2O3 の形で存在するものと仮定し、Al2O3 含有量を算出する。

【0023】($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) は、更に 0.08 以上とすることが好ましく、 0.4 以下とすることが更に好ましい。

【0024】本発明の焼結体の室温における体積抵抗率の下限は特にはないが、通常は $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが多い。

【0025】本発明において、サマリウム-アルミニウム酸化物相が網目構造をなしていることが好ましい。ここで、網目構造とは、窒化アルミニウム粒子の粒界に沿ってサマリウム-アルミニウム酸化物相が存在しており、隣接する2つの窒化アルミニウム粒子の周囲の各サマリウム-アルミニウム酸化物相が、連続していることを意味している。こうした構造は、EPMAによって確認できる。

【0026】本発明の窒化アルミニウム焼結体では、好ましくは、炭素の含有量が 0.05 重量%以下である。

【0027】窒化アルミニウム焼結体の相対密度は、 95% 以上であることが好ましい。

【0028】また、半導体用途等の高度に不純物を嫌う用途に適した高耐蝕性の焼結体を提供するという観点からは、アルミニウムおよび希土類元素（サマリウムを含む）を除く金属元素の含有量を 100ppm 以下とすることが好ましく、 50ppm 以下とすることが一層好ましい場合がある。

【0029】窒化アルミニウムの原料は、直接窒化法、還元窒化法、アルキルアルミニウムからの気相合成法などの種々の製法によるものを使用できる。

【0030】窒化アルミニウムの原料粉末に対して、硝酸サマリウム、硫酸サマリウム、シュウ酸サマリウムなど、加熱によって酸化サマリウムを生成する化合物（酸化サマリウム前駆体）を添加できる。酸化サマリウム前駆体は、粉末の状態で添加できる。また、硝酸サマリウム、硫酸サマリウムなどの化合物を溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を原料粉末に添加できる。このように、酸化サマリウム前駆体を溶媒中に溶解させた場合には、窒化アルミニウム粒子間にサマリウムを高度に分散させることができる。

【0031】焼結体の成形は、乾式プレス、ドクターブレード法、押し出し、鋳込み等公知の方法を適用できる。

【0032】本発明の焼結体は、ホットプレス焼成によることが好ましく、被焼成体を 50 kgf/cm^2 以上の圧力でホットプレス焼結させることが好ましい。

【0033】サマリウムを微量添加した本発明の窒化アルミニウム焼結体において、場合によっては一部の焼結体の表面に、赤褐色から茶色の色むらが発生することを見出した。ただし、この色むらに対応するような各種特性の変化は一切観測されていない。しかし、赤褐色から茶色の色むらは、顧客の嗜好という観点から外観上好ましくない場合がある。

【0034】そして、焼結温度を $1775^\circ\text{C} - 1825^\circ\text{C}$ に制御することによって、このような色ムラを発生させることなく、焼結体の低体積抵抗化が可能であることを見出した。

【0035】また、周期律表 IVA、VA、VIA、VIIA、VIIIA 族から選ばれた一種以上の遷移金属元素を含有させることにより、窒化アルミニウム焼結体を黒色化し、色調を均一化させることが可能なことを発見した。このようにして添加した遷移金属元素は、焼結体の色調にのみ作用し、低抵抗特性、低活性化エネルギー特性などへの影響は一切確認されていない。

【0036】このような黒色化剤の添加によって焼結体を黒色化することにより、外観上の均一化だけでなく、焼成条件範囲（特に焼成温度）の拡大が可能となる。端的に言うと、焼結温度を $1775^\circ\text{C} - 1825^\circ\text{C}$ の範囲内に制御することなしに黒色化が可能となる。

【0037】前記の遷移金属元素としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Niが好適であり、特にTi、Mo、Wが好ましい。

【0038】こうした遷移金属元素は、窒化アルミニウムの原料粉末に対して、金属単体として添加することができる。また、金属酸化物、窒化物、炭化物の他に、硫酸塩、硝酸塩、有機金属化合物などの金属化合物の形で添加できる。こうした金属化合物は、加熱によって金属酸化物を生成するような化合物（金属酸化物前駆体）である。こうした金属単体または金属化合物は、粉末の状態で添加できる。また、金属化合物を溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を原料粉末に添加できる。

【0039】この黒色化された焼結体中では、前記遷移金属元素の窒化物が存在していることが好ましい。この場合には、遷移金属元素の窒化物は、窒化アルミニウム粒子の粒界相に主として存在することが好ましい。

【0040】こうした窒化アルミニウム焼結体は、JIS Z 8721に規定する明度がN4以下の黒色を呈しているので、輻射熱量が大きく、加熱特性が優れている。従って、セラミックスヒーター、サセプター等の発熱材を構成する基材としても、好適である。

【0041】明度（lightness）について説明する。物体の表面色は、色知覚の3属性である色相、明度および彩度によって表示されている。このうち明度とは、物体表面の反射率が大いかに、小さいかを判定する視覚の属性を示す尺度である。これらの3属性の尺度の表示方法は、「JIS Z 8721」に規定されている。明度Vは、無彩色を基準としており、理想的な黒の明度を0とし、理想的な白の明度を10とする。理想的な黒と理想的な白との間で、その色の明るさの知覚が等歩度となるように各色を10分割し、N0～N10の記号で表示する。実際の窒化アルミニウムの明度を測定する際には、N0～N10に対応する各標準色票と、窒化アルミニウムの表面色とを比較し、窒化アルミニウムの明度を決定する。この際、原則として小数点一位まで明度を決定し、かつ小数点一位の値は0または5とする。

【0042】本発明の焼結体は、シリコンウエハーの処理装置や液晶ディスプレイ

イ製造装置のような半導体製造装置内の各種部材として、好適に用いることができる。また、フラットパネルディスプレイ装置における基板として好適である。

【0043】また、本発明は、窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを含有する窒化アルミニウム焼結体によって、少なくとも一部が構成されていることを特徴とする、半導体製造用部材に係るものである。

【0044】サマリウムは、前述のように窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率を制御する作用を有しているので、半導体製造用部材の使用態様に合わせてその体積抵抗率を制御する上で有用である。しかも、サマリウムのハロゲン化合物は、高融点を有するため、高温での蒸気圧が極めて低い。従って、サマリウムを含有する窒化アルミニウム焼結体が、半導体製造用部材が腐食性ガス、特にハロゲン系腐食性ガスに曝露された場合において、半導体汚染が少ない。

【0045】この半導体製造用部材は、特に好ましくは、半導体製造装置用のサセプター等の耐蝕性部材である。また、この耐蝕性部材中に金属部材を埋設してなる金属埋設品に対して好適である。耐蝕性部材としては、例えば半導体製造装置中に設置されるサセプター、リング、ドーム等を例示できる。サセプター中には、抵抗発熱体、静電チャック電極、高周波発生用電極等を埋設できる。

【0046】また、本発明の焼結体は前記のように抵抗値が低いことから、静電チャックの基材に対して特に有用である。この静電チャックの基材の内部には、静電チャック電極の他、抵抗発熱体、プラズマ発生用電極等を更に埋設できる。

【0047】特に、ジョンソンラーベック力を利用した静電チャックでは、高吸着力と高応答性を得るために、基材材料の体積抵抗率を $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に制御することが望ましい。窒化アルミニウム焼結体はハロゲンガスに対する高耐食性を有するため、半導体製造用部材に好適である。本出願人は、室温で $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率を有する窒化アルミニウム焼結体として、Y2O3微量添加材料（特開平9-315867号）、CeO2微量添加材料（特願2000-232598号）を開発してきた。しかしながら、これらの材料は抵抗の温度依存性が大きく、静電チャックとして使用できる温度範囲は 100°C 幅程度であった。

【0048】ところが、本発明の材料は、前述のように体積抵抗率の温度依存性

を小さくできるので、例えば室温から 300℃までの範囲にわたって、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に制御可能である。これによって、1種類の静電チャックによって、ハロゲン系腐食性ガスに対する耐蝕性を保持しつつ、広範囲な温度域で、例えば室温から 300℃において使用可能となった。

【0049】

【実施例】（実験 A）

以下、実際に窒化アルミニウム焼結体を製造し、その特性を評価した。

【0050】（1）窒化アルミニウム／酸化サマリウム混合粉末の調製

AlN 粉末は、市販の還元窒化粉末 2 種類（A：酸素含有量 0.97wt%，B：0.87wt%）及び、気相合成粉末 2 種類（C：0.44wt%，D：1.20wt%）の計 4 種類を使用した。酸化サマリウム粉末は市販の純度 99.9% 以上、平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ のものを使用した。

【0051】各粉末を表 1、表 4 に示すモル比となるよう秤量し、イソプロピルアルコールを溶媒とし、ナイロン製のポット及び玉石を用いて 4hr 湿式混合した。混合後スラリーを取り出し、110℃で乾燥した。更に、乾燥粉末を 450℃で 5hr、大気雰囲気中で熱処理し、湿式混合中に混入したカーボン成分を焼失除去し、原料粉末を作製した。なお、調合粉末の比率（mol%）は、AlN、Sm2O3 粉末とも不純物含有量を無視して算出した割合を示す。

【0052】（2）成形、焼成

（1）により得た原料粉末を 200kgf/cm^2 の圧力で一軸加圧成形し、 $\phi 100\text{mm}$ で厚さ 20mm 程度の円盤状成形体を作製し、焼成用黒鉛モールドに収納した。

【0053】焼成はホットプレス法を用いた。プレス圧力 200kgf/cm^2 、焼成温度 1700～1900℃で 4 時間保持したのち、冷却した。雰囲気は、室温から 1000℃までは真空とし、1000℃から焼成温度までは 1.5kgf/cm^2 の窒素ガスを導入した。

【0054】（3）評価

得られた焼結体を加工し、以下の評価を行った。

（密度、開気孔率）純水を媒体としたアルキメデス法により測定。

（金属成分含有量）誘導結合プラズマ（ICP）発光スペクトル分析により定量

(S m 2 O 3 含有量) I.C.P.による S m 定量値より、Sm₂O₃ 量に換算。

(酸素量) 不活性ガス融解赤外線吸収法により定量。

(炭素量) 高周波加熱赤外線吸収法により定量。

(A l 2 O 3 含有量) 焼結体含有酸素量からSm₂O₃ 含有酸素量を引き、残りの酸素量が全てAl₂O₃ であるとして算出。

(焼結体組成) 上記方法により算出したSm₂O₃、Al₂O₃含有量を100 から除算し、残りをAlN 含有量とした。AlN+Sm₂O₃+Al₂O₃=100mol% である。

(結晶相) X線回折装置により同定。測定条件はCuK α 、50kV、300mA、 $2\theta=20-70^\circ$: 回転対陰極型X線回折装置「理学電機製「RINT」」

(体積抵抗率) JIS C2141 に準じた方法により、真空雰囲気下で室温から400℃程度まで測定した。試験片形状は50×50×1mm とし、主電極径20mm、ガード電極内径30mm、ガード電極外径40mm、印加電極径45mmとなるよう各電極を銀で形成した。印加電圧は500V/mm とし、電圧印加後1 分時の電流を読みとり、体積抵抗率を算出。

【0 0 5 5】(活性化エネルギー) 室温から300℃までの体積抵抗の温度依存性の活性化エネルギー(E_a)を、以下の式により算出した。

$$\ln \sigma = A - E_a / (kT)$$

σ (電気伝導率) = $1 / \rho$, ρ : 体積抵抗率, k : ボルツマン定数,

T : 絶対温度, A : 定数

(熱伝導率) レーザーフラッシュ法により測定。

(曲げ強度) JIS R1601 による室温四点曲げ強度を測定。

(A l N 粒子の粒径) 焼結体を研磨し電子顕微鏡により微構造観察を行い、30ヶの粒径を平均。

(微構造観察) EPMAにより各元素の分布状態を解析。

【0 0 5 6】以下、各例の評価内容を説明する。

(1) 実施例 1 (表 1、表 2)

A l N 粉末としてAを使用し、Sm₂O₃ を 0. 2 3 5 m o l % 添加した原料粉末を1800℃で焼成し、密度3.30g/cm³、開気孔率0.0 4%の緻密体を得た。

焼結体中の酸素、Sm、炭素含有量は表 1 に記載の通りであった。また、Sm₂O₃

換算量とAl₂O₃ 換算量のモル比は、Sm₂O₃/Al₂O₃=0.258 であった。

室温 (25℃) における体積抵抗率は 6×10^{-10} (表2には6E+10と表記した。以下同じ表記方法を採用している) $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、300℃では $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0057】

【表1】

	原料粉末			焼成 条件	焼結体特性					
	AlN 種類	AlN 粉末 酸素含 重量%	Sm2O3 mol%		化学分析値			Sm2O3 換算量 mol%	Al2O3 換算量 mol%	Sm2O3/ Al2O3 mol比
					O含有量 wt%	Sm含有量 wt%	C含有量 wt%			
実施例1	A	0.97	0.23	1800	1.19	1.53	0.029	0.831	0.258	
実施例2	A	0.97	0.12	1800	0.94	0.69	0.029	0.721	0.133	
実施例3	A	0.97	0.35	1800	1.23	1.87	0.034	0.821	0.320	
実施例4	A	0.97	0.06	1900	0.81	0.35	0.030	0.653	0.074	
実施例5	A	0.97	0.23	1900	0.52	0.43	0.028	0.389	0.152	
実施例6	B	0.87	0.12	1800	0.85	0.70	0.030	0.641	0.151	
実施例7	B	0.87	0.23	1800	1.06	1.43	0.030	0.729	0.274	
実施例8	C	0.44	0.06	1800	0.67	0.37	0.038	0.528	0.097	
実施例9	C	0.44	0.12	1800	0.71	0.74	0.040	0.513	0.199	
実施例10	D	1.20	0.35	1800	1.44	1.84	0.037	1.013	0.256	
比較例1	A	0.97	0.02	1800	0.80	0.16	0.031	0.669	0.033	
比較例2	A	0.97	0.06	1700	0.85	0.37	0.031	0.685	0.075	
比較例3	A	0.97	0.58	1800	1.52	3.55	0.034	0.856	0.594	
比較例4	B	0.87	0.35	1800	1.19	2.17	0.033	0.745	0.410	
比較例5	C	0.44	0.23	1800	0.82	1.50	0.039	0.507	0.412	

【0058】

【表 2】

焼結体特性									
	閉気 孔率 %	見掛 密度 g/cm ³	抵抗 25℃ Ω・cm	抵抗 300℃ Ω・cm	活性化 エネルギー eV	曲げ 強度 MPa	熱伝 導率 W/mK	AlN の 平均 粒径 μm	結晶相 (AlN 相を 除く)
実施例 1	0.05	3.30	6E+10	1E+08	0.35	370	101	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 2	0.04	3.28	4E+11	6E+08	0.35	344	95	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 3	0.02	3.33	6E+11	1E+09	0.34	396	107	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 4	0.05	3.27	9E+10	2E+08	0.33	406	89	6	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 5	0.04	3.27	1E+11	2E+08	0.34	399	120	6	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 6	0.04	3.28	2E+11	2E+08	0.37	458	98	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 7	0.02	3.30	3E+11	4E+08	0.35	448	105	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 8	0.07	3.27	8E+11	9E+08	0.37	399	93	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 9	0.04	3.28	7E+11	9E+08	0.36	388	100	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
実施例 10	0.08	3.34	7E+10	1E+08	0.35	364	102	4	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
比較例 1	0.04	3.26	4E+15	1E+11	1.13*	387	96	4	SmAl ₁₁ O ₁₈
比較例 2	0.07	3.27	3E+15	5E+10	1.14*	368	97	2	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈
比較例 3	0.05	3.36	1E+15	9E+10	1.18*	444	121	4	SmAlO ₃
比較例 4	0.02	3.32	3E+14	1E+11	0.88*	440	111	4	SmAlO ₃
比較例 5	0.03	3.30	9E+13	1E+09	1.01*	436	110	4	SmAlO ₃

★ 測定温度範囲：150～400℃

【0059】体積抵抗率の温度依存性のグラフを図1に示す。図1中には実施例

2 及び比較例 6 - 8 の各材料の体積抵抗率も併せて示した。各材料の活性化エネルギー（抵抗の温度依存性の傾き）は、実施例 1 で 0.34eV ($25 \sim 300^\circ\text{C}$)、実施例 2 で 0.35eV ($25 \sim 300^\circ\text{C}$)、比較例 6 で 1.0eV ($150 \sim 400^\circ\text{C}$)、比較例 7 及び 8 で $0.71, 0.69\text{eV}$ ($25 \sim 170^\circ\text{C}$) であり、開発材料の活性化エネルギーは他材料に比べ非常に小さい。

【0060】 静電チャックとして好適な体積抵抗範囲が $1\text{e}12 \sim 1\text{e}8$ ($1 \times 10^{12} - 1 \times 10^8$) $\Omega \cdot \text{cm}$ であるとする、その温度範囲は、実施例 1 の材料では $-30 \sim 300^\circ\text{C}$ 、実施例 2 では $10 \sim 400^\circ\text{C}$ 、比較例 6 では $150 \sim 400^\circ\text{C}$ 、比較例 7 及び 8 では $0 \sim 120^\circ\text{C}$ となる。従って、本発明材料は、従来材料に比べ非常に広温度範囲で静電チャックに適用可能である。

【0061】 強度、熱伝導率及び AlN の平均粒径は、表 2 に記載の通りである。特に、本発明例の焼結体の強度は 370MPa であり、従来の低抵抗材料（比較例 7、8）に比べて高強度である。X 線回折測定によるピークプロファイルを図 2 に示す。図 2 より、AlN 相 (JCPDS No.25-1133) と SmAlO_3 相 (JCPDS No.46-0394) が同定された。これら以外に $2\theta = 19, 20, 22^\circ$ 等に異相が認められた。この異相に対応するピーク位置は、おおむね $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相 (JCPDS No.48-0055) と一致していることから、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相と同一の構造を有する $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相であると同定した。なお、 $\text{SmAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相は、図 3 に示す $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の状態図においてその存在が確認されている (Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement, Fig. 4369)。

【0062】 EPMA による焼結体中の Sm の分布を図 4 に示す。参考として比較例 3 の材料中の Sm の分布を図 5 に示した。なお、図 4、図 5 には、Sm 以外にも、N、O、Al 元素の分布も示されている。図 4、5 において、明るい部分ほど Sm が多く存在する状態を示す（右端の色調スケールを参照）。なお、図 6 には、図 4 におけるサマリウムの部分だけを拡大して示し、図 7 には、図 5 におけるサマリウムの部分だけを拡大して示す。

【0063】 図 4、図 5 より、実施例 1 及び比較例 3 の材料においては、共に Sm が AlN マトリックス中に球状に分布した Sm 相（図中 A 部）が認められる。更に実施例 1 の材料では、A 部分よりも Sm 濃度が希薄で AlN 粒界部に網目状

に分布した相（図中B）が認められる。これらSm濃度が周囲とは異なる相の構成物質は、X線回折測定により同定されたSm構成相との関係から推定できた。

この結果、球状のSm高濃度相（A）がSmAl₁₀3であり、網目状の希薄相（B）がSmAl₁₁018 であると推察する。実施例1の材料は、SmAl₁₁018 相がAlN 粒界に網目状に存在することにより低抵抗化したものと推察される。

【0064】（2）実施例2-10

製造条件、特性は表1、2に記載の通りである。

AlN粉末B、C、Dを使用した場合についても、実施例1とほぼ同様な特性を有するSm₂O₃ 含有量範囲が存在する。特に、低酸素含有AlN粉末であるCを使用した場合には、低抵抗化組成は低Sm₂O₃ 添加量側にシフトしていた。逆に、高酸素含有AlN粉末であるDを使用した場合には、低抵抗化組成は高添加量側にシフトしていた。従って、窒化アルミニウム焼結体の体積抵抗率は、Sm₂O₃ 含有量（mol%）に加えて、Sm₂O₃/Al₂O₃ 含有量の比（mol比）によっても制御可能なことが判明した。

【0065】（3）比較例6-8（表3）

比較例6は、助剤無添加系のAlN焼結体である。室温での体積抵抗率が $2 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、活性化エネルギーが1.0eV(150 ~400 °C)と大きい（図1参照）。

【0066】

【表 3】

比較例	原料粉末			焼成条件	焼結体特性									
	AlN 粉末	種類	添加剤 剤量%	最高温度 ℃	酸素含有量 重量%	助剤成分含有量 重量%	見掛密度 g/cm ³	開孔率 %	抵抗 25℃ Ω・cm	抵抗 300℃ Ω・cm	活性化エネルギー eV	曲げ強度 MPa	熱伝導率 W/mK	AlN 平均粒径 μm
6	A	0.97	なし	1800	0.80	—	3.26	0.04	2E+14	3E+09	0.59*	365	91	3
7	A	0.97	Y203	1900	0.84	0.22	3.27	0.02	8E+10	<1E+7	0.71**	333	92	7
8	A	0.97	CeO2	1900	0.83	0.37	3.27	0.03	7E+10	<1E+7	0.69**	312	100	6

★ 測定温度範囲：150～400℃
 ★★ 測定温度範囲：25～170℃

【0067】比較例7は、Y2O3微量添加系低抵抗AlN焼結体である。室温における体積抵抗率は $8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗であるが、300℃での抵抗が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、抵抗の温度に対する変化が大きい。活性化エネルギーは0.71eV(25～170℃)で大きい。

【0068】比較例8は、CeO2微量添加系低抵抗AlN焼結体である。比較例7と同様に低抵抗化するが、300℃での抵抗が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、抵抗の温度に対する変化が大きい。活性化エネルギーは0.69eV(25～170℃)と大きい。

【0069】(4) 実施例11-14(表4、表5)

Al₂O₃粉末とSmAl₂O₃粉末を共添加した以外は、表1、表2の実施例1と同様な方法により、原料粉末、焼結体の作製を行い、焼結体の特性を評価した。Al₂O₃粉末は市販の純度99.9%以上、平均粒径1-2μmのものを使用した。

【0070】

【表4】

	原料粉末			焼成条件	焼結体特性			
	A1N粉末種類	調合組成		最高温度 ℃	化学分析値			Sm203/ Al203 換算量 mol%
		酸素含有量 重量%	調合組成		O含有量 重量%	Sm含有量 重量%	C含有量 重量%	
実施例11	A	0.97	Sm203 モル% 0.58	1800	2.67	2.94	0.03	0.426
実施例12	B	0.87	Al203 モル% 0.43	1800	1.63	1.83	0.028	1.993
実施例13	B	0.87	Sm203 モル% 0.58	1800	2.68	2.94	0.033	0.259
実施例14	B	0.87	Al203 モル% 3.04	1800	4.95	5.40	0.034	0.426
								0.825
								3.911
								0.214
								0.219
								0.213
								0.211

【0072】実施例11から14において、焼結体中の $(\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比は0.2程度である。室温での体積抵抗率は、いずれも $1 \times 10^9 - 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗を示すとともに、室温から300℃までの活性化エネルギーは0.33~0.36eVであり小さい。他の特性は表5の通りである。

【0073】即ち、 Al_2O_3 を原料粉末中に添加した場合にも、焼結体中の $(\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比が所定の範囲になるようにSm2O3添加量を調整することにより、低抵抗及び低活性化エネルギーが得られることを確認した。

【0074】(実験B)

(実施例の焼結体における導電メカニズム、導電経路の検証)

原子間力顕微鏡(AFM)による実施例7の材料の電流分布解析像を、図8、図9に示す。サンプル形状は直方体とし、寸法は約2mm×3mm×厚さ0.2mmとした。サンプルの電流分布解析面は鏡面研磨した。測定には「Digital Instruments」社製の型式「SPMステージD3100」(プローブ型式「DDESP」)を使用した。測定モードは、コンタクトAFM電流測定とし、サンプル下面に直流(Dc)バイアスを印加し、サンプル表面の電流分布をプローブにより測定した。

【0075】図8におけるDcバイアスは+18Vであり、観察領域は100μm×100μmである。白く明るい部分ほど電流量が大きく、導電し易いことを示す。この図より、電流分布が網目状に流れていることが分かる。従って、網目状に連続的な低抵抗相が存在していることが判る。

【0076】図9は、図8のの中央部の電流分布像である。Dcバイアスは+12Vであり、観察領域は20μm×20μmである。図10には、図9と同視野の反射電子像、及び、TEM(透過型電子顕微鏡)解析により得たSm粒界相の結晶相を併せて示した。TEM解析より、網目構造を構成しているのがSmAl11018相であること、SmAlO3相が孤立相として存在することが断定された。

【0077】図9と10とを照らし合わせると、導電メカニズム、実施例7の焼結体における導電経路が瞭然となる。すなわち、図9の電子分布像で白く明るい電流量が大きい部分は、図10の粒界網目構造を構成するSmAl11018相の分布と一致している。従って、SmAl11018相が低抵抗であり、導電経路となっているこ

とがわかる。SmAl₁₀₃相は、電流分布像において暗い部分であり、電流量は小さく、高抵抗である。

【0078】本実施例7においては、SmAl₁₁₀₁₈相が、窒化アルミニウム焼結体粒子の粒界に沿って（つまり窒化アルミニウム焼結体粒子の外周面に沿って）連続し、網目構造を形成していることを確認した。基本構造がSmAl₁₁₀₁₈相であれば、組成の異なるサマリウム-アルミニウム酸化物相が連続的に生成し、網目構造を形成すれば、同様に焼結体の抵抗の低下に作用することは明らかである。このようなサマリウム-アルミニウム酸化物相としては、例えば、(Sm, A)₁(Al, B)₁₁(O, C)₁₈相を例示できる。ここで、Aは、サマリウムのサイトを置換する元素であり、Bはアルミニウムのサイトを置換する元素であり、Cは酸素のサイトを置換する元素である。A、B、Cを例示すると、以下の通りとなる。

【0079】Aは、希土類金属元素を例示でき、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等が挙げられる。Bは、Mg、Ga、Ti、Fe、Co、V、Cr、Ni等が挙げられる。Cは、N等が挙げられる。

【0080】（実験C：実施例15～21：色調黒色化）

実験Aと同様にして焼結体を製造した。ただし、原料組成は、実施例15から19までは実施例7と同様とした。また、実施例20及び21は実施例12と同様とした。各実施例の原料に対して、黒色化剤として、TiO₂（純度99.9%：平均粒径1μm以下）を、表6に示す所定量添加した。焼結体の作製方法、評価方法は実施例7と同様とした。

【0081】表6に各実施例の原料粉末組成、焼成条件、焼結体の各元素の化学分析値、および焼結体における各金属元素の換算値を示した。表7には、得られた各例の焼結体の特性を示した。表6において、TiO₂添加量は、AlN、Sm₂₀₃、Al₂₀₃の総モル量を100mol%としたときの外配量（単位mol%）とした。焼結体中のTi含有量は誘導結合プラズマ（ICP）により定量した。明度はJIS Z8721を参照した。

【0082】

【表6】

実施例	原料粉末の配合組成				焼成条件		焼結体の化学分析値				Sm203 換算量	Al203 換算量	TiN 換算量	Sm203 / Al203
	AlN粉末		Sm203 添加量 mol %	Al203 添加量 mol %	TiO2 添加量 mol %	最高温度								
種類	酸素 含有量 重量%					0含有量 重量%	Sm含有量 重量%	Ti含有量 重量%	C含有量 重量%	mol %	mol %	mol %	mol 比	
15	B	0.87	0.23	—	0.05	1800	0.98	1.41	0.056	0.031	0.198	0.666	0.050	0.298
16	B	0.87	0.23	—	0.05	1900	0.69	1.06	0.054	0.029	0.148	0.455	0.047	0.325
17	B	0.87	0.23	—	0.26	1800	1.14	1.44	0.28	0.03	0.204	0.807	0.249	0.252
18	B	0.87	0.23	—	0.26	1900	0.86	1.07	0.27	0.028	0.150	0.605	0.238	0.248
19	B	0.87	0.23	—	0.26	1950	0.74	0.91	0.26	0.027	0.127	0.520	0.228	0.244
20	B	0.87	0.35	0.43	0.25	1800	1.65	1.92	0.26	0.029	0.276	1.209	0.235	0.228
21	B	0.87	0.35	0.43	0.25	1900	1.42	1.62	0.26	0.028	0.231	1.038	0.233	0.223

特2001-173088

【0083】

【表7】

実施例	開気孔率 (%)	見掛け密度 g/cm ³	抵抗 (25℃) Ω・cm	抵抗 (300℃) Ω・cm	活性化 エネルギー — eV	曲げ強度 MPa	熱伝導率 W/mK	AlNの 平均粒径 μm	色調 (明度)	結晶相 (AlNを除く)
15	0.01	3.30	4E+11	4E+08	0.37	441	104	4	黒色(N-4)	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈ , TiN
16	0.02	3.28	6E+10	8E+07	0.35	385	126	6	黒色(N-4)	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈ , TiN
17	0.04	3.30	5E+10	1E+08	0.33	455	101	4	黒色(N-3)	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈ , TiN
18	0.03	3.29	3E+10	7E+07	0.32	472	117	6	黒色(N-4)	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈ , TiN
19	0.03	3.28	1E+10	2E+07	0.33	415	123	7	黒色(N-4)	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈ , TiN
20	0.01	3.33	2E+10	3E+07	0.35	443	99	4	黒色(N-4)	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈ , TiN
21	0.04	3.30	9E+09	2E+07	0.33	376	102	6	黒色(N-4)	SmAlO ₃ , SmAl ₁₁ O ₁₈ , TiN

【0084】実施例15～21で得られた各窒化アルミニウム焼結体は、いずれも黒色で均一であり、明度はN4からN3程度であった。焼成温度範囲が1800℃から1950℃において色むらの発生はなく、均一な色調が得られた。

【0085】実施例15～21の各焼結体の抵抗特性は、TiO₂ 無添加の実施例7と同様の抵抗特性を維持し、低抵抗、低活性化エネルギーが得られた。焼成温度の高温化に伴い、抵抗値が微減する傾向が認められたが、活性化エネルギーに変化はなかった。

【0086】各焼結体の強度、熱伝導特性、焼結体粒径は、黒色化剤無添加の場合と同等であった。高温焼成材料においては、粗粒化する傾向が認められた。

【0087】AlN以外の結晶相として、Sm含有相がSmAlO₃とSmAl₁₁O₁₈として同定され、Ti含有相がTiNとして同定された。他に結晶相の同定不能な微小ピークが認められた。

【0088】Ti含有相はEPMA及び反射電子像による微構造解析より、3μm以下程度の孤立相としてAlN粒界に存在することが認められた。Sm粒界相内での分布状態、AlN粒内での分布状態は、断定できなかった。Sm含有相の分布は図6と同様であり、AlN粒界に沿って網目構造を形成していた。

【0089】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、窒化アルミニウム焼結体をベースとし、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低体積抵抗材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2、比較例6、7、8の各材料の体積抵抗率の温度変化を示すグラフである。

【図2】実施例1の材料のX線回折チャートである。

【図3】アルミナ-酸化サマリウムの相図である。

【図4】実施例1の焼結体について、EPMAによる各元素の分析結果を示す図である。

【図5】比較例3の焼結体について、EPMAによる各元素の分析結果を示す図

である。

【図 6】実施例 1 の焼結体について、E P M A によるサマリウムの分析結果を示す図である。

【図 7】比較例 3 の焼結体について、E P M A によるサマリウム of 分析結果を示す図である。

【図 8】実施例 7 の試料の電流分布解析像を示す原子間力顕微鏡による写真である。

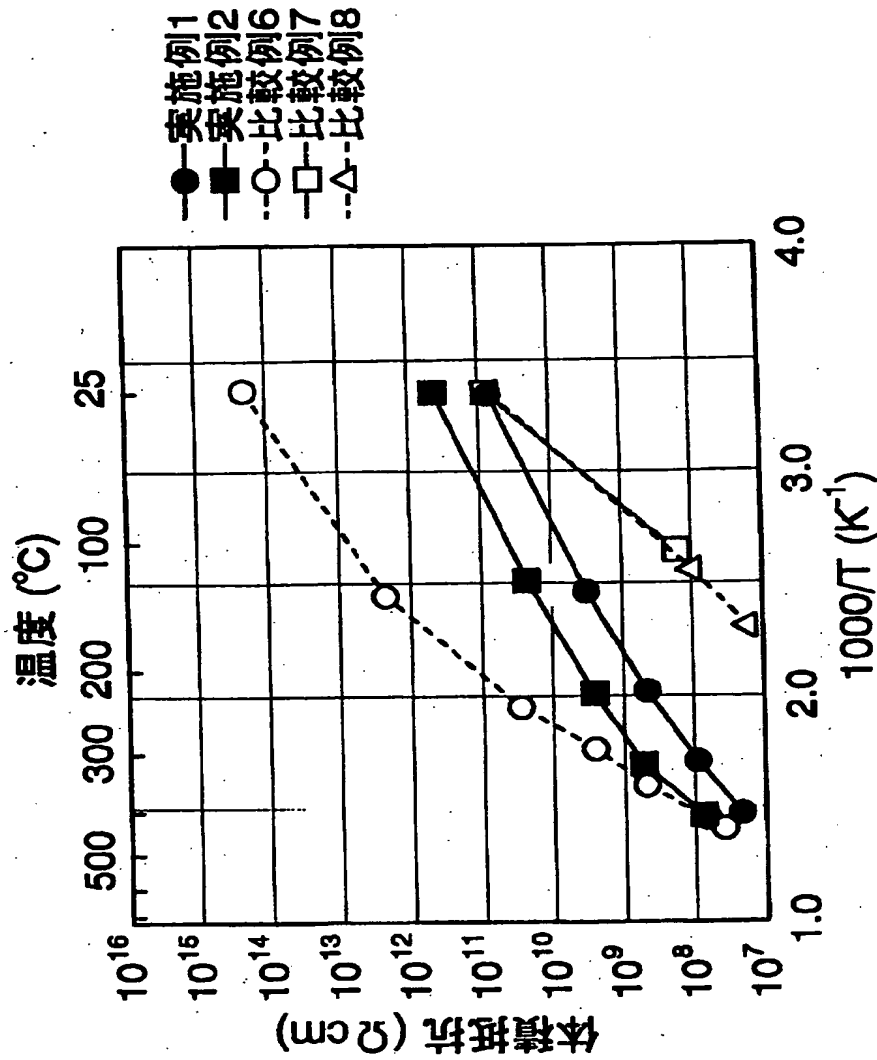
【図 9】実施例 7 の試料の電流分布解析像を示す原子間力顕微鏡による写真である。

【図 1 0】図 9 と同視野について、透過型電子顕微鏡による解析結果による、反射電子像を示す写真である。

【書類名】

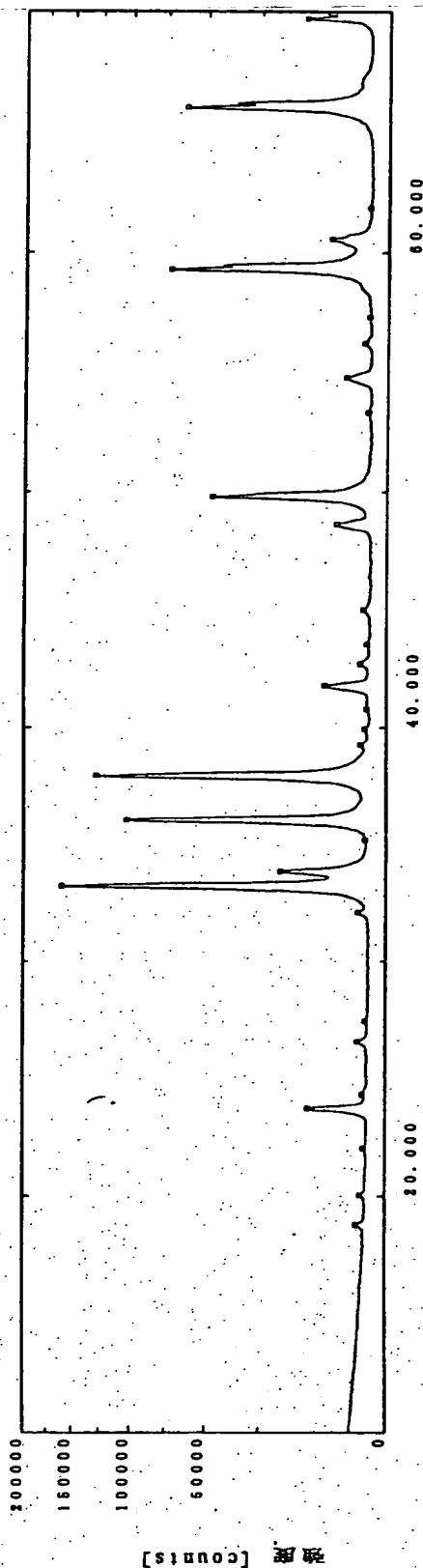
図面

【図 1】



【図 2】

サンプル名 : K5945 ファイル : .0633 測定日 : 28-Aug-00 16:23 測定者 : flat
 コメント : K.Hidaka



ピークデータ

25-1133

Al N
 Aluminum Nitride

48-0056

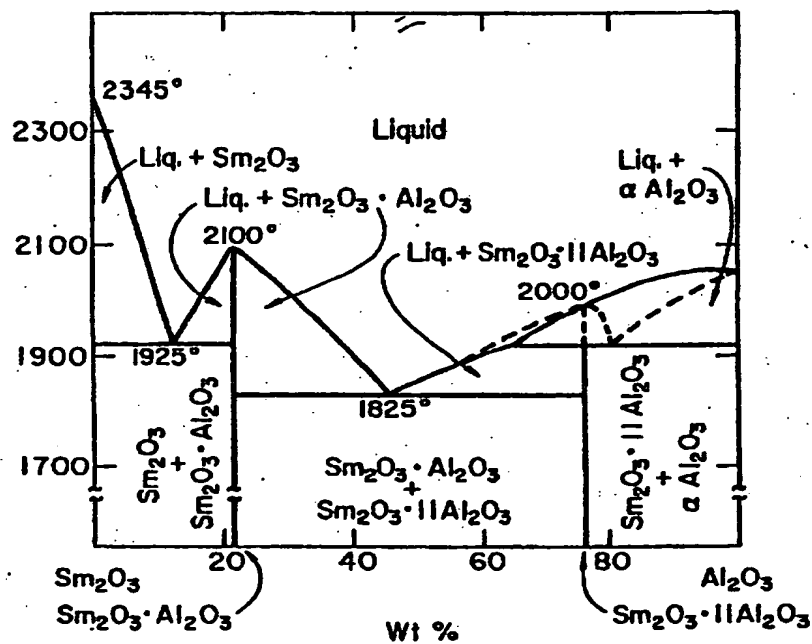
Ce Al11 018
 Aluminum Cerium Oxide

48-0394

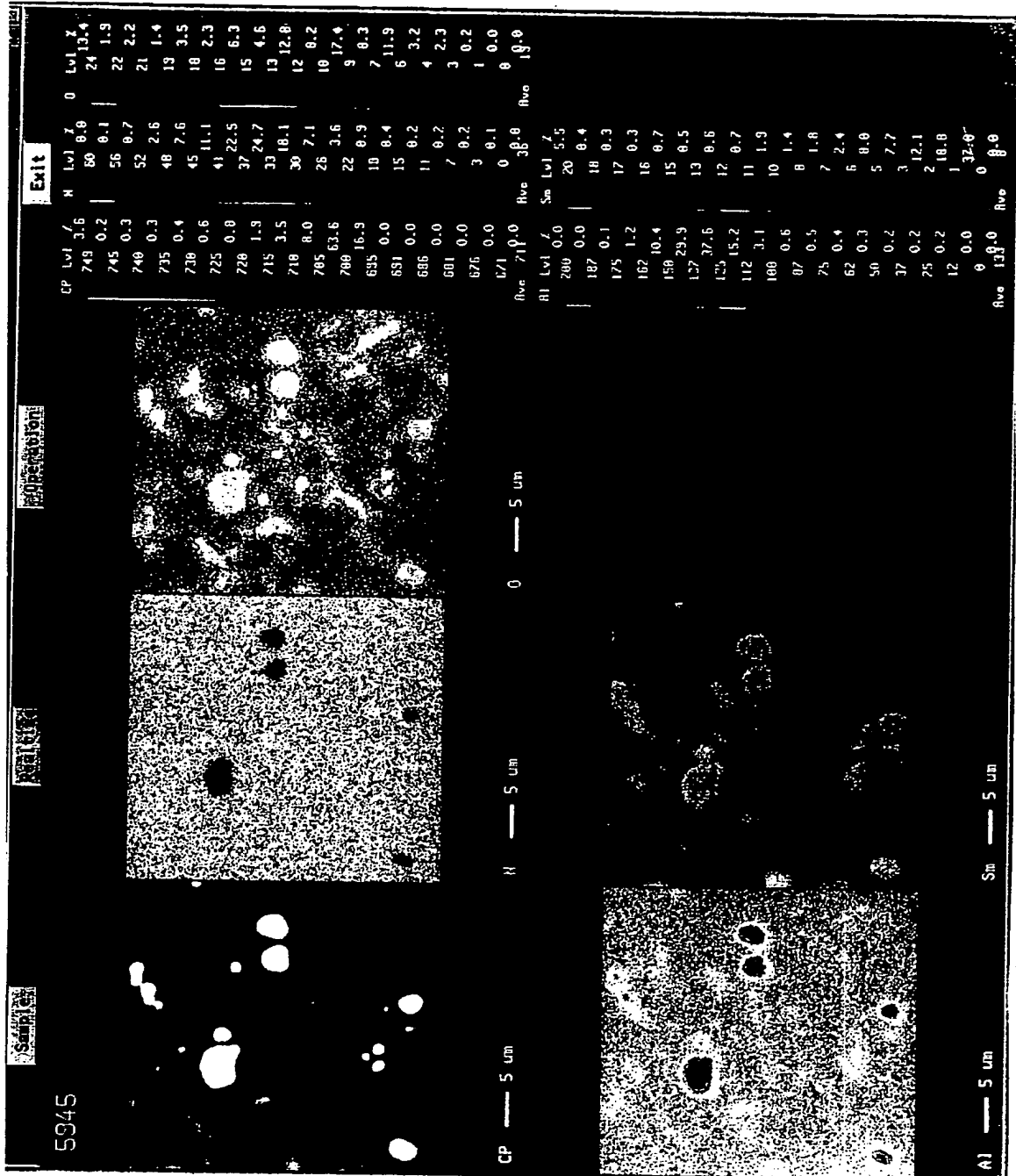
Sm Al 03
 Aluminum Samarium Oxide

【図 3】

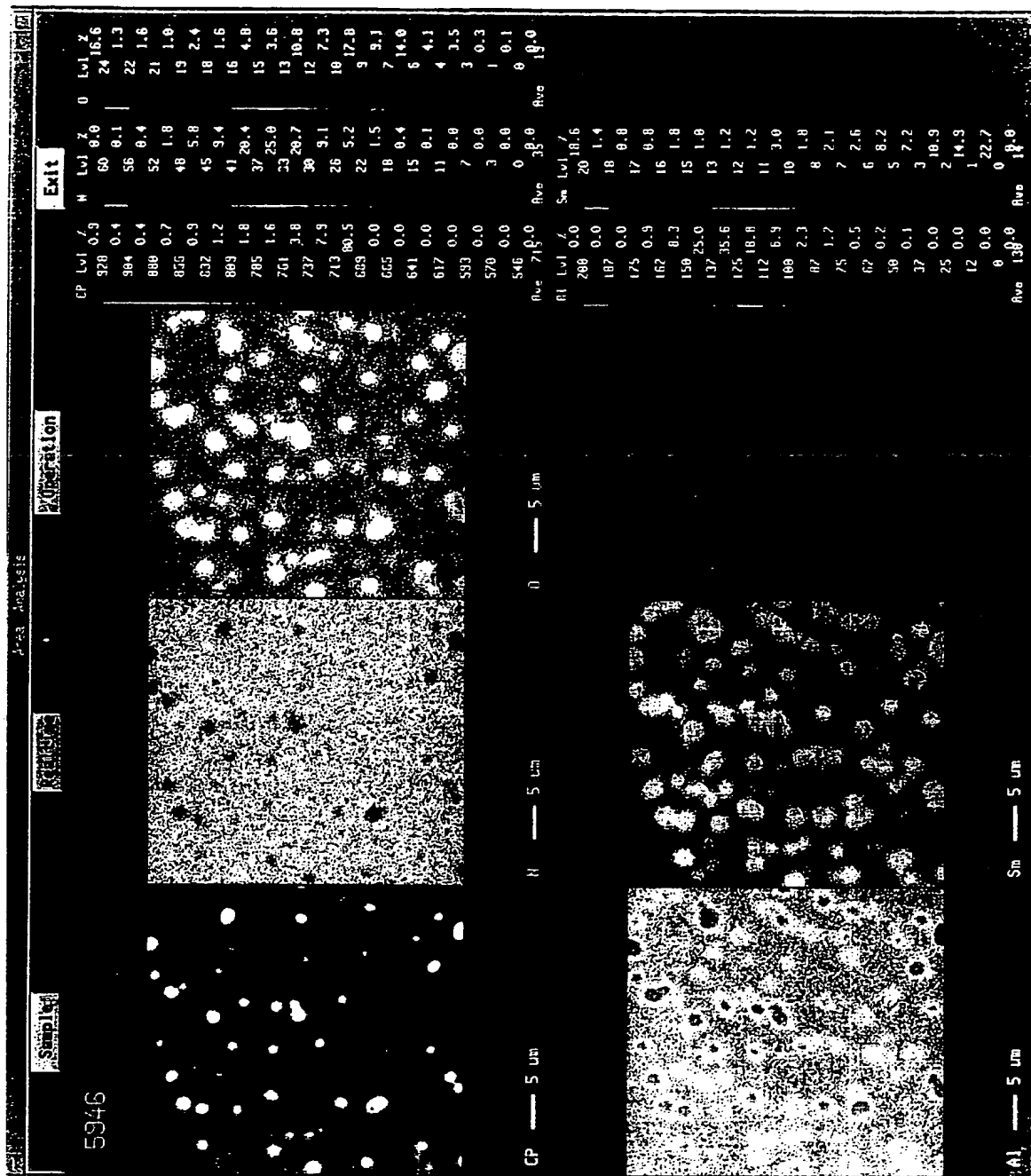
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$



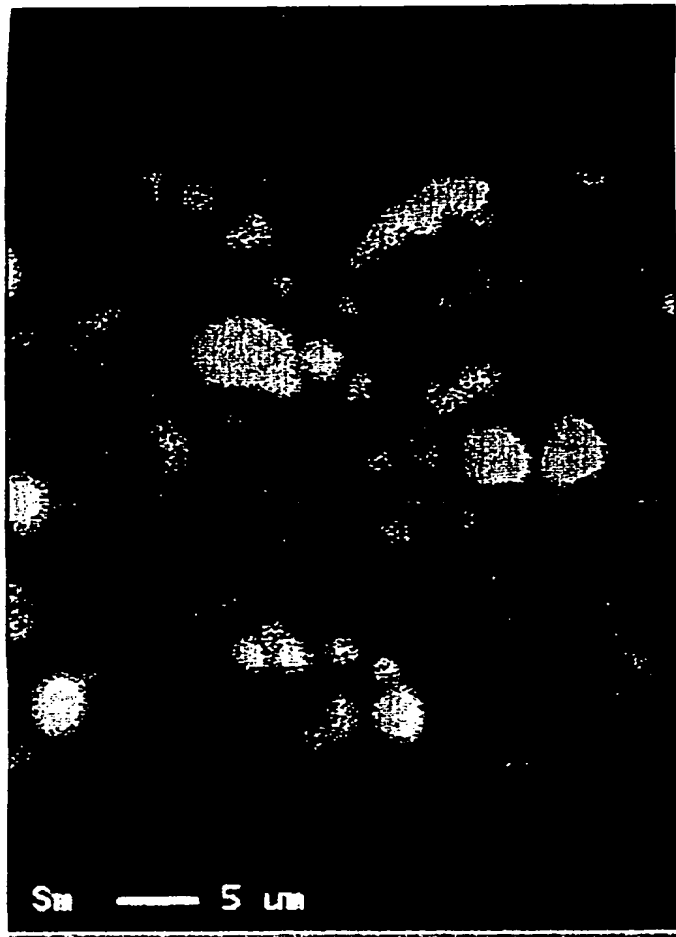
【図4】



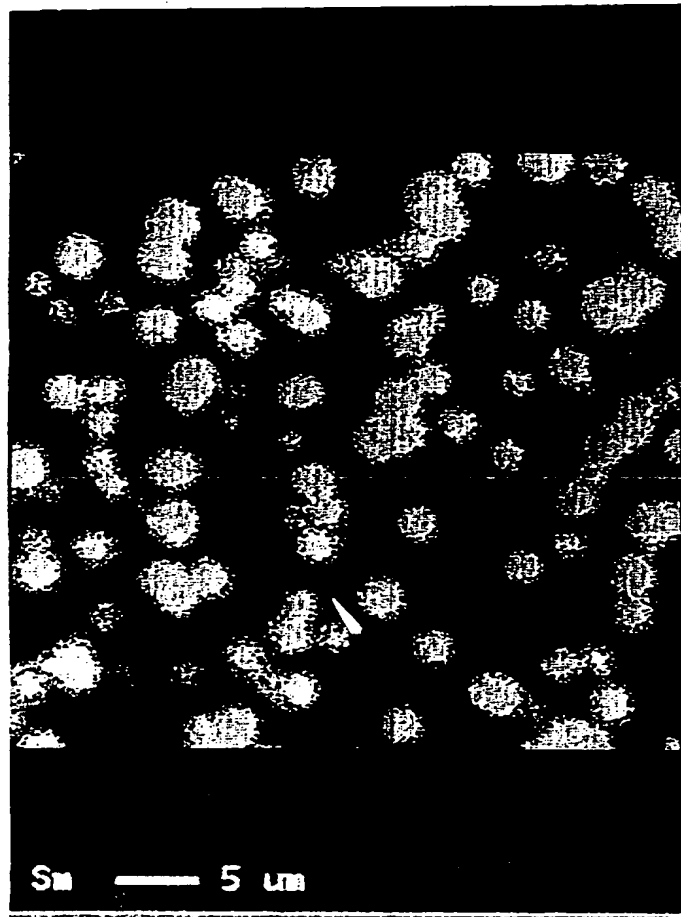
【図 5】



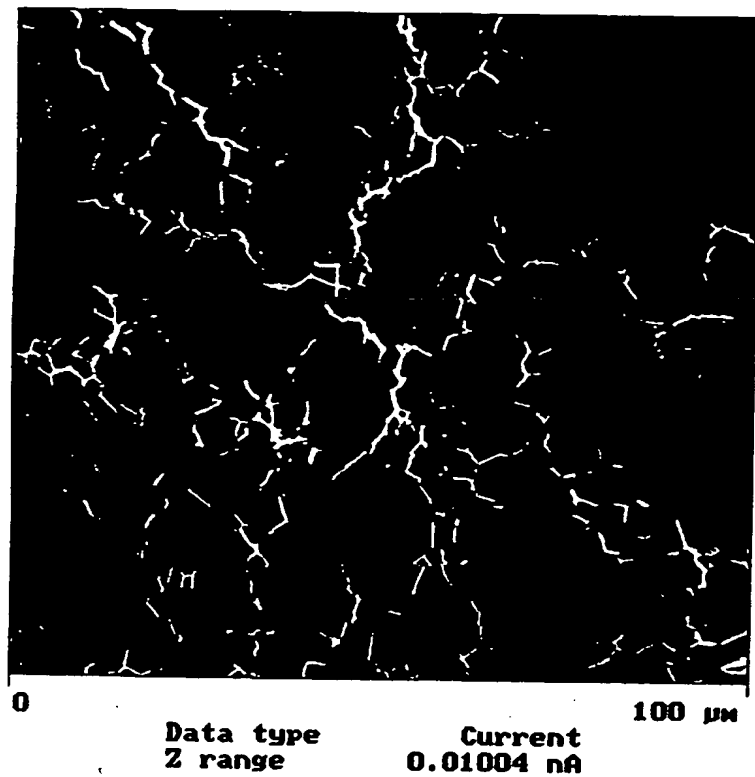
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】



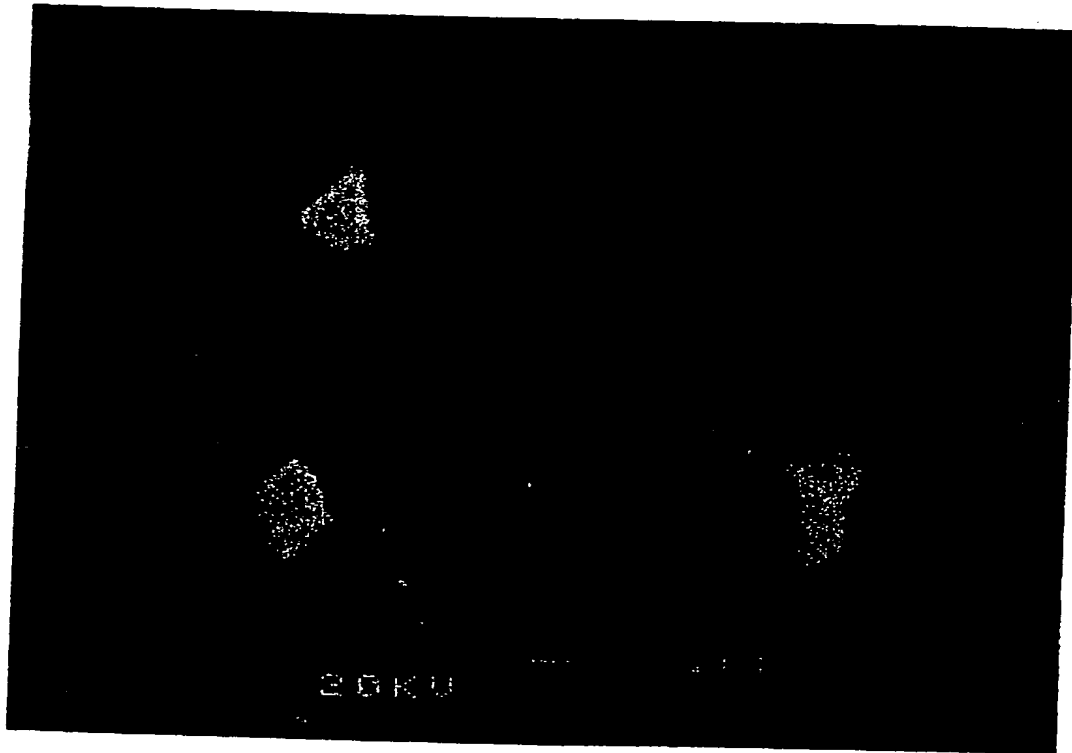
0

Data type
Z range

Current
0.010000 nA

20.0 μm

【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】窒化アルミニウム焼結体をベースとし、室温における体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低体積抵抗材料を提供する。

【解決手段】窒化アルミニウムを主成分とし、サマリウムを酸化物換算で 0.04 mol % 以上含有する窒化アルミニウム焼結体からなり、窒化アルミニウム相とサマリウム-アルミニウム酸化物相とを含む。このサマリウム-アルミニウム酸化物相は、窒化アルミニウム粒子の粒界に沿って低抵抗層を生成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-173088
受付番号	50100826200
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 6月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100097490
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目十一番七号 A T T新館七階 細田国際特許事務所

【氏名又は名称】	細田 益稔
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100097504
【住所又は居所】	東京都港区赤坂2-11-7 A T T新館7F
【氏名又は名称】	青木 純雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.